

С учетом уравнения (2) соотношение (1) устанавливает связь между релаксационными характеристиками и концентрацией кислородсодержащих групп при отжиге ПЭНП в кислородной среде.

Для динамического модуля сдвига нами установлено соотношение [14]

$$G_k'/G_b' = 1 + p + q[\text{>C=O}], \quad (3)$$

где p — параметр, определяющийся в периоде индукции окисления; q — коэффициент, отражающий влияние окислительных факторов на перестройку структуры полимера; $[\text{>C=O}]$ — концентрация карбонильных групп, изменяющаяся со временем по закону (2).

Таким образом, термоокислительная деструкция, развивающаяся в ПЭНП при отжиге, существенным образом изменяет молекулярную подвижность и релаксационные процессы в полимере по сравнению с вакуумной термообработкой. Кинетические кривые изменения температур переходов и других релаксационных характеристик объясняют молекулярный механизм термоокисления и описываются простыми соотношениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 275.
2. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 66.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2: Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М., 1979. С. 441.
4. Эмануэль Н. М., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Торсуева Е. С., Гумаргалиева К. З., Моисеев Ю. В., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
5. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 295.
6. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М., 1975. С. 350.
7. Pineri M., Berticat P., Marchal E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 7. P. 1325.
8. Henda P. J., Marsden E. P. // Polymer. 1977. V. 18. № 4. P. 414.
9. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1951.
10. Бартенев Г. М., Алигуева Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
11. Popli R., Glotin M., Mandelkern L., Benson R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 407.
12. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М., 1977. С. 296.
13. Hedvig P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1980. V. 15. P. 375.
14. Старцев О. В., Вапиров Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсуева Е. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 210.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1986.

УДК 541.64:547 (315.2+256.2)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА КОМПЛЕКСНОМ НАТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ИНИЦИАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИФЕНИАЛЮМИНИЙ

Басова Р. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д.,
Сиднева В. В., Изюмников А. Л., Арест-Якубович А. А.

Недавно было обнаружено, что алюминийалкилы оказывают большое влияние на процесс полимеризации бутадиена в малополярных средах и основные характеристики образующихся полимеров [1—3]. Было установлено, что активность инициаторов и ММ полимеров в значительной мере зависит от природы алюминийалкилов, однако ранее исследовали только соединения с первичными углеводородными радикалами. В настоящей работе впервые в качестве компонента инициатора было использовано соединение с ароматическими радикалами — трифениалюминий (ТФА).

Полимеризацию проводили в среде толуола при 30°. Методики очист-

**Молекулярно-массовые характеристики полибутадиена,
полученного с ТФА в толуоле при 30°**

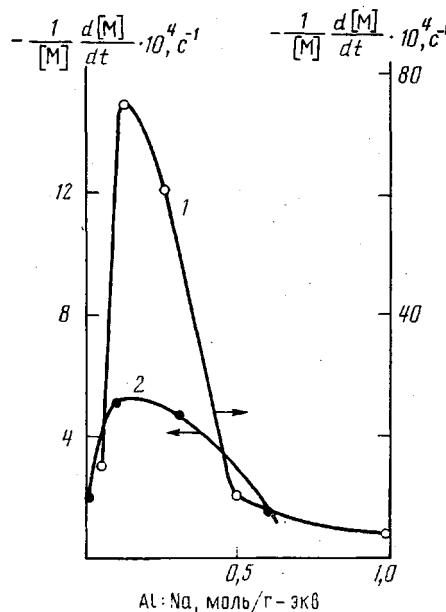
Мольное отношение Al : Na	$M_{\text{расч}} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n$	$\frac{k_n}{k_p} \cdot 10^4$
Инициатор – ТФА – ДНМС – ДМД				
0,05	37	14,7	4,1	1,31
0,12	47	17,3	3,5	1,28
0,25	58	29,0	2,3	0,78
0,50	40	28,6	2,6	0,37
1,0	28	18,2	2,0	0,42
Инициатор – ТФА – ТФПН				
0	93,6	0,26	1,6	370,00
0,1	57,3	7,24	6,2	5,30
0,3	57,3	35,6	2,8	0,33
0,6	51,8	53,7	1,9	–

ки реагентов, проведения полимеризации, измерения ММР методом ГПХ и расчета величин отношения констант передачи и роста цепи k_n/k_p описаны ранее [1, 4]. В качестве натриевых компонентов использовали динатрий-олиго- α -метилстирол (ДНМС), синтезированный в среде 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) [1], а также модельный инициатор 1,4,3-трифенилпропилнатрий (ТФПН), полученный по ранее описанной методике в среде толуола из металлического натрия, дифенилрутти и 1,1-дифенилэтилена [3]. ТФА получен по описанному в литературе методу [5]; т. пл. 230° (по лит. данным [6], т. пл. 225–237°).

Полученные результаты представлены на рисунке и в таблице. В зависимости от типа применяемого инициатора исследовали два вида систем: системы на основе ДНМС, содержащие 3,5–4,0 об. % вносимого с инициатором слабого электронодонора ДМД, и чисто углеводородные системы с ТФПН. Следует отметить, что системы второго типа подробно исследованы впервые.

Из приведенных данных видно, что в обоих случаях график зависимости активности комплексного инициатора от его состава имеет характерную для всех натрий-алюминиевых инициаторов [2] форму кривой с резким максимумом. Присутствие ДМД вызывает повышение скорости, но не оказывает существенного влияния на вид кривой. По величине максимальной скорости система с ТФА приближается к наиболее активным из исследованных ранее (для инициаторов на основе ДНМС–ДМД максимальное значение константы первого порядка при 30° и $C_{\text{Na}} = (6–8) \cdot 10^{-3}$ г-экв/л равны $75 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ с ТФА, $96 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ с триэтилалюминием (ТЭА) [2] и $80 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ с диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ) [3]). Отличительной ее особенностью является то, что максимальная активность достигается при крайне низких отношениях Al:Na (0,10–0,12 моль/г-экв по сравнению с 0,25 для ТЭА и ДИБАГ и 0,75 для триизобутилалюминия [1]).

Рассмотрим подробнее форму кривых, представленных на рисунке.



Зависимость каталитической активности натрий-алюминиевых инициаторов от их состава при полимеризации бутадиена в толуоле при 30°: 1 – ТФА – ДНМС – ДМД; $C_{\text{Na}} = 8 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л; $C_{\text{ДМД}} = 3,5$ об.%; 2 – ТФА – ТФПН; $C_{\text{Na}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л

Нисходящая их ветвь, как указано ранее [2], вероятнее всего, обусловлена уменьшением числа активных центров при увеличении отношения $Al:Na$ выше определенного оптимума. Качественно это подтверждается спектрофотометрическими данными [7], хотя химизм протекающих при этом реакций не вполне ясен. Более интересна природа восходящей ветви. Поскольку ДМД вызывает обрыв незакомплексованных натрий-полибутадиенильных цепей (при $Al:Na=0$ система неактивна) [1], то очевидно, что в случае кривой 1, как и в ранее изученных системах, содержащих ДМД [2], возрастание скорости при увеличении содержания алюминийалкилов от 0 до соответствующего максимуму скорости связано в первую очередь с увеличением числа активных центров. Сопоставление же собственной реакционной способности комплексных и свободных активных центров в этих случаях было невозможно. Теперь такая возможность представилась, поскольку в чисто углеводородной среде (кривая 2) обрыв цепи отсутствует и полимеризация протекает с измеримой скоростью и при $Al:Na=0$. Наблюдаемое и в этом случае возрастание скорости при увеличении $Al:Na$ от 0 до 0,1 определенно указывает на рост реакционной способности активных центров. Легко подсчитать, что примерно пятикратное увеличение наблюдаемой скорости процесса при введении всего 10 мол. % ТФА означает, что реакционная способность комплексных натрий-алюминиевых активных центров в ~ 50 раз выше, чем свободного полубутадиенилнатрия.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в таблице. Характеристики полимеров, образующихся при применении ДНМС – ДМД, и относительная интенсивность передачи цепи на растворитель близки к полученным с другими ДМД-содержащими инициаторами [3]. Здесь, как и в ранее описанных системах, интенсивность передачи цепи мало зависит от отношения $Al:Na$, поскольку в процессе участвуют только биметаллические активные центры. В углеводородной же системе с ТФПН по мере введения ТФА наблюдается резкое повышение значений ММ (и соответственно падение на три порядка величины k_p/k_t), свидетельствующее о переходе от свободных натриевых активных центров к связанным биметаллическим.

Сохранение унимодальности кривых ММР во всем интервале составов указывает на наличие обменных реакций между различными формами активных центров. Согласно найденным значениям \bar{M}_n , уже при соотношении $Al:Na=0,1$ основная масса полимера образуется на «связанных» активных центрах. Вклад свободных натриевых центров при этом соотношении, по-видимому, проявляется в высоком значении \bar{M}_w/\bar{M}_n , а при $Al:Na=0,3$ почти незаметен, хотя и здесь они концентрически преобладают. Таким образом, результаты исследования ММ полимеров тоже указывают на значительно более высокую реакционную способность биметаллических натрий-алюминиевых активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Науманович Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1530.
2. Кристальный Э. В., Золотарев В. Л., Науманович Б. И., Басова Р. В., Аносов В. И., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 290.
3. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Махортов А. Н., Науманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Соколова А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
4. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Науманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
5. Рогожин К. Л., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н., Шевердина Н. И. Кочешков К. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 1993.
6. Lehmkuhl H., Ziegler K. // Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie. B. 13/4. Stuttgart, 1970. S. 1.
7. Кристальный Э. В., Басова Р. В., Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Антонович В. А., Чекулаева Л. А., Арест-Якубович А. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 352.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23.X.1986